

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-302083

(43) 公開日 平成8年(1996)11月19日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/04	L C D		C 0 8 L 23/04	L C D
C 0 8 F 4/658	M F G		C 0 8 F 4/658	M F G

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平7-110630	(71) 出願人	000005887 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成7年(1995)5月9日	(72) 発明者	古 城 真 一 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
		(72) 発明者	岸 根 真佐寛 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
		(72) 発明者	木 岡 護 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 エチレン系重合体組成物

## (57) 【要約】

【構成】 特定の高密度、低分子量のエチレン系重合体 (1) と、特定の低密度、高分子量のエチレン系重合体 (2) とからなり、密度が 0.940~0.970 g/cm<sup>3</sup> の範囲にあり、メルトフローレートが 0.005~1.0 g/10分 の範囲にあり、Mw/Mn の値が 5~40 の範囲にあり、Mz/Mw の値が 3~20 の範囲にあり、長鎖分岐の割合を示す指標である g\* の値が 0.90~1.00 の範囲にあるエチレン系重合体組成物。多段重合法により製造された前記エチレン系重合体組成物。

【効果】 成形性、耐衝撃強度および ESCR に優れ、かつこれらのバランスに優れている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】エチレンの単独重合体またはエチレンと炭素原子数が3～20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、密度が0.950～0.980 g/cm<sup>3</sup>の範囲にあり、190℃、2.16 k g荷重におけるメルトフローレートが0.1～300 g/10分の範囲にあるエチレン系重合体(1)；20～90重量%と、

エチレンの単独重合体またはエチレンと炭素原子数が3～20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、密度が0.910～0.965 g/cm<sup>3</sup>の範囲にあり、190℃、2.16 k g荷重におけるメルトフローレートが0.0001～0.1 g/10分の範囲にあるエチレン系重合体(2)；80～100重量%とからなり、

前記エチレン系重合体(1)および前記エチレン系重合体(2)のうち少なくとも一方が

①Mw/Mnの値が2～9の範囲にあり、

②Mz/Mwの値が2～5の範囲にあり、

③長鎖分岐の割合を示す指標である $g^*$ の値が0.90～1.00の範囲にあり、

④メルトテンション(MT)とメルトフローレート(MFR)とが下記式で示される関係を満たし、

$$\log(MT) \geq -0.4 \log(MFR) + 0.75$$

⑤スウェル比が1.35を超えるオレフィン系重合体組成物であって、(i)前記エチレン系重合体(1)の密度( $d_1$ )と前記エチレン系重合体(2)の密度( $d_2$ )との比( $d_1/d_2$ )が1を超え、(ii)密度が0.940～0.970 g/cm<sup>3</sup>の範囲にあり、

(iii)190℃、2.16 k g荷重におけるメルトフローレートが0.005～1.0 g/10分の範囲にあり、

(iv) Mw/Mnの値が5～40の範囲にあり、

(v) Mz/Mwの値が3～20の範囲にあり、(vi)長鎖分岐の割合を示す指標である $g^*$ の値が0.90～1.00範囲にあることを特徴とするエチレン系重合体組成物。

【請求項2】前記エチレン系重合体(1)および前記エチレン系重合体(2)が、

(1)(A)(a)(a-1)ハロゲン含有マグネシウム化合物、炭素原子数が6以上のアルコール、および炭化水素溶媒から形成されるマグネシウム溶液と、(a-2)有機アルミニウム化合物とを接触させて得られたマグネシウム、ハロゲン、アルミニウム、および、炭素原子数が6以上のアルコキシ基及び/又は炭素数6以上のアルコールを含有する固体状マグネシウム・アルミニウム複合体と、

(b)4価のチタン化合物とを接触させてなる複合体であって、該複合体中に含まれるチタンの原子価が実質的に4価であり、〔炭素原子数が6以上のアルコキシ基および/または炭素原子数が6以上のアルコール〕/Ti(モル比)が0.26～6.0の範囲にある固体状チタン複合体と、

(B)周期律表第I族～第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物とを接触させて得られた固体状チタン・有機金属化合物複合体に、酸素を接触させてなる固体状チタン触媒成分と、

(II)周期律表第I族～第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物とを含むオレフィン重合用触媒により製造されたものである請求項1に記載のエチレン系重合体組成物。

【請求項3】複数の重合器を用い、該複数の重合器の内、任意の1器以上の重合器において、前記エチレン系重合体(1)を重合し、他の重合器で前記エチレン系重合体(2)を重合することにより得られたものである請求項1または2に記載のエチレン系重合体組成物。

【請求項4】二段重合法を用い、初段で前記エチレン系重合体(1)を重合し、後段で前記エチレン系重合体(2)を重合することにより得られたものである請求項1または2に記載のエチレン系重合体組成物。

【請求項5】二段重合法を用い、初段で前記エチレン系重合体(2)を重合し、後段で前記エチレン系重合体(1)を重合することにより得られたものである請求項1または2に記載のエチレン系重合体組成物。

【請求項6】前記エチレン系重合体(1)および前記エチレン系重合体(2)のうち少なくとも初段で製造されるエチレン系重合体が、

①Mw/Mnの値が2～9の範囲にあり、

②Mz/Mwの値が2～5の範囲にあり、

③長鎖分岐の割合を示す指標である $g^*$ の値が0.90～1.00の範囲にあり、

④メルトテンション(MT)とメルトフローレート(MFR)とが下記式で示される関係を満たし、

$$\log(MT) \geq -0.4 \log(MFR) + 0.75$$

⑤スウェル比が1.35を超えることを特徴とする請求項3～5に記載のエチレン系重合体組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】本発明は、エチレン系重合体組成物に関し、さらに詳しくは、従来公知のエチレン系重合体またはエチレン系重合体組成物と比較して成形性、耐衝撃強度およびESCR(耐環境応力亀裂性)に優れ、かつこれらのバランスに優れたエチレン系重合体組成物に関するものである。

## 【0002】

【発明の技術的背景】エチレン系重合体(エチレン単独重合体およびエチレン共重合体)は、ブロー成形、真空・圧空成形、カレンダー成形、インフレーション成形、押出成形、発泡成形、延伸フィルム成形、射出成形など、種々の成形方法により成形され、多方面の用途に供されている。

【0003】このようなエチレン系重合体は、成形方法や用途に応じて、要求される特性も異なってくる。たと

えば、高速でインフレーションフィルムを成形する際のバブルの揺れやちぎれを防ぐためにはメルトテンション（溶融張力）が大きいエチレン系重合体を選択する必要がある。また、工業缶、ドラム缶、ボトルなどをブロー成形により製造する際のピンチオフ形状をよくするため、または、ブロー形成体の肉厚分布を狭くするためには、スウェル比が大きいエチレン系重合体を選択する必要がある。さらに、ブロー成形品の要求特性として、耐衝撃強度、ESCRに優れることなどが挙げられ、また最近では成形品の肉厚を薄くして、経済性を向上させるために剛性の向上も求められつつある。

【0004】ところで、 $MgCl_2$ 担持型Ti系触媒に代表されるチーグラ-ナッタ型触媒により製造されたエチレン系重合体は、長鎖分岐がほとんど存在せず、剛性、耐衝撃性に優れているが、Cr系フィリップス型触媒により製造されたエチレン系重合体に比べて成形性に劣る。一方、高圧法により製造されたエチレン系重合体およびCr系フィリップス型触媒により製造されたエチレン系重合体は、チーグラ-ナッタ型触媒により製造されたエチレン系重合体に比べてメルトテンションおよびスウェル比が高く、成形性に優れているが、長鎖分岐が存在するため剛性、耐衝撃強度に劣る。

【0005】このような現状のもとチーグラ-ナッタ型触媒により、成形性、耐衝撃強度などに優れたエチレン系重合体を得るべく種々検討されている。たとえば特開昭55-12735号公報には、チーグラ-ナッタ型触媒により製造されたエチレン系重合体に、高圧法により製造されたエチレン系重合体がブレンドされてなるエチレン系重合体（組成物）が記載されている。また、特開昭60-36546号公報には、チーグラ-ナッタ型触媒により製造されたエチレン系重合体に、Cr系フィリップス型触媒により製造されたエチレン系重合体がブレンドされてなるエチレン系重合体（組成物）が記載されている。しかしながら、これらのエチレン系重合体（組成物）は成形性が向上するものの、重合体中の長鎖分岐の割合が増えるため、チーグラ-ナッタ型触媒により製造されたエチレン系重合体が本来有している優れた剛性および耐衝撃強度が低下している。

【0006】また、特開昭59-89341号公報などには、チーグラ-ナッタ型触媒により製造されたエチレン系重合体をラジカル発生剤の存在下に変性してなるエチレン系重合体が記載され、特開昭59-164347号公報などには、チーグラ-ナッタ型触媒により製造されたエチレン系重合体をマレイン酸の存在下に変性してなるエチレン系重合体が記載されている。しかしながら、この場合も成形性が向上するものの、重合体中の長鎖分岐の割合が増えるため剛性および耐衝撃強度が低下している。

【0007】このためもし従来のエチレン系重合体よりも、成形性、耐衝撃強度およびESCRに優れ、かつこ

れらのバランスに優れたエチレン系重合体が出現すれば、その工業的価値は極めて大きい。

【0008】本発明者らは、このような従来技術に鑑み検討した結果、メルトフローレートとメルトテンションとが特定の関係にあり、分子量分布 $M_w/M_n$ の値、分子量分布 $M_z/M_w$ の値、長鎖分岐の割合を示す指標である $g^*$ の値、およびスウェル比がそれぞれ特定の範囲にあるエチレン（共）重合体は、成形性に優れるとともに、機械的強度に優れ、外観不良が少ない成形体を得られることを見出した。そして、このようなエチレン系重合体は、特定の固体状チタン触媒成分を含むエチレン重合用触媒を用いると製造可能であることを見出した。

【0009】そして、さらに研究を重ねた結果、特定の高密度・低分子量のエチレン系重合体と、特定の低密度・高分子量のエチレン系重合体とからなり、前記エチレン系重合体の少なくとも一方が、メルトフローレートとメルトテンションとが特定の関係にあり、分子量分布 $M_w/M_n$ の値、分子量分布 $M_z/M_w$ の値、長鎖分岐の割合を示す指標である $g^*$ の値、およびスウェル比がそれぞれ特定の範囲にある組成物は、成形性、耐衝撃強度およびESCRに優れ、かつこれらのバランスにともに優れることを見出して本発明を完成するに至った。

【0010】

【発明の目的】本発明は、成形性、耐衝撃強度およびESCRに優れ、かつこれらのバランスに優れたエチレン系重合体組成物を提供することを目的としている。

【0011】

【発明の概要】本発明に係るエチレン系重合体組成物は、エチレンの単独重合体またはエチレンと炭素原子数が3~20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、密度が0.950~0.980 g/cm<sup>3</sup>の範囲にあり、190℃、2.16 kg荷重におけるメルトフローレートが0.1~300 g/10分の範囲にあるエチレン系重合体（1）；20~90重量%と、エチレンの単独重合体またはエチレンと炭素原子数が3~20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、密度が0.910~0.965 g/cm<sup>3</sup>の範囲にあり、190℃、2.16 kg荷重におけるメルトフローレートが0.0001~0.1 g/10分の範囲にあるエチレン系重合体（2）；80~10重量%とからなり、前記エチレン系重合体（1）および前記エチレン系重合体（2）のうち少なくとも一方が

- ① $M_w/M_n$ の値が2~9の範囲にあり、
- ② $M_z/M_w$ の値が2~5の範囲にあり、
- ③長鎖分岐の割合を示す指標である $g^*$ の値が0.90~1.00の範囲にあり、
- ④メルトテンション（MT）とメルトフローレート（MFR）とが下記式で示される関係を満たし、 $\log(MT) \geq -0.4 \log(MFR) + 0.75$
- ⑤スウェル比が1.35を超えるオレフィン系重合体組

成物であって、(i)前記エチレン系重合体(1)の密度( $d_1$ )と前記エチレン系重合体(2)の密度( $d_2$ )との比( $d_1/d_2$ )が1を超え、(ii)密度が0.940~0.970g/cm<sup>3</sup>の範囲にあり、(iii)190℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレートが0.005~1.0g/10分の範囲にあり、(iv)Mw/Mnの値が5~40の範囲にあり、(v)Mz/Mwの値が3~20の範囲にあり、(vi)長鎖分岐の割合を示す指標である $g^*$ の値が0.90~1.00範囲にあることを特徴としている。

【0012】本発明では、前記エチレン系重合体(1)および前記エチレン系重合体(2)が、

(I)(A)(a)(a-1)ハロゲン含有マグネシウム化合物、炭素原子数が6以上のアルコール、および炭化水素溶媒から形成されるマグネシウム溶液と、(a-2)有機アルミニウム化合物とを接触させて得られたマグネシウム、ハロゲン、アルミニウム、および、炭素原子数が6以上のアルコキシ基及び/又は炭素原子数が6以上のアルコールを含有する固体状マグネシウム・アルミニウム複合体と、

(b)4価のチタン化合物とを接触させてなる複合体であって、該複合体中に含まれるチタンの原子価が実質的に4価であり、〔炭素原子数が6以上のアルコキシ基および/または炭素原子数が6以上のアルコール〕/Ti(モル比)が0.26~6.0の範囲にある固体状チタン複合体と、

(B)周期律表第I族~第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物とを接触させて得られた固体状チタン・有機金属化合物複合体に、酸素を接触させてなる固体状チタン触媒成分と、

(II)周期律表第I族~第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物とを含むオレフィン重合用触媒により製造されたものであることが好ましい。

【0013】また、本発明に係るエチレン系重合体組成物は、複数の重合器を用い、該複数の重合器の内、任意の1器以上の重合器において、前記エチレン系重合体(1)を重合し、他の重合器でエチレン系重合体(2)を重合することにより得られたものであることがより好ましく、特に、二段重合法を用い、初段で前記エチレン系重合体(1)を重合し、後段で前記エチレン系重合体(2)を重合するか、あるいは、初段で前記エチレン系重合体(2)を重合し、後段で前記エチレン系重合体(1)を重合することにより得られたものであることが好ましい。

【0014】さらに、本発明では前記エチレン系重合体(1)および前記エチレン系重合体(2)のうち少なくとも初段で製造されるエチレン系重合体が、

①Mw/Mnの値が2~9の範囲にあり、

②Mz/Mwの値が2~5の範囲にあり、

③長鎖分岐の割合を示す指標である $g^*$ の値が0.90

~1.00の範囲にあり、

④メルトテンション(MT)とメルトフローレート(MFR)とが下記式で示される関係を満たし、

$$\log(MT) \geq -0.4 \log(MFR) + 0.75$$

⑤スウェル比が1.35を超えることが好ましい。

【0015】このようなエチレン系重合体組成物は、成形性、耐衝撃強度およびESCRに優れ、かつこれらのバランスに優れている。

【0016】

10 【発明の具体的説明】以下、本発明に係るエチレン系重合体組成物について具体的に説明する。なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0017】本発明に係るエチレン系重合体組成物は、後述するようなエチレン系重合体(1)とエチレン系重合体(2)とから形成されている。まず、本発明に係るエチレン系重合体組成物を形成するエチレン系重合体(1)およびエチレン系重合体(2)について説明する。

【0018】エチレン系重合体(1)

本発明に係るエチレン系重合体組成物を形成するエチレン系重合体(1)は、エチレンの単独重合体またはエチレンと炭素原子数が3~20の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体である。

【0019】ここで、炭素原子数が3~20の $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。

【0020】エチレン系重合体(1)では、エチレンから導かれる構成単位は、55~100重量%、好ましくは65~100重量%、より好ましくは70~100重量%の量で存在し、炭素原子数が3~20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位は0~45重量%、好ましくは0~35重量%、より好ましくは0~30重量%の量で存在することが望ましい。

【0021】エチレン系重合体(1)は、スチレン、アリルベンゼンなどの芳香族ビニル化合物、ビニルシクロヘキサンなどの脂環族ビニル化合物、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどの環状オレフィン、6-メチル1,6-オクタジエン、7-メチル1,6-オクタジエン、6-エチル1,6-オクタジエン、6-プロピル1,6-オクタジエン、6-ブチル1,6-オクタジエン、6-メチル1,6-ノナジエン、7-メチル1,6-ノナジエン、6-エチル1,6-ノナジエン、7-エチル1,6-ノナジエン、6-メチル1,6-デカジエン、7-メチル1,6-デカジエ

ン、6-メチル-1,6-ウンデカジエン、イソブレン、ブタジエンなどのジエン類などの共役ジエンや非共役ジエンのような多不飽和結合を有する化合物から誘導される構成単位を10重量%以下、好ましくは5重量%以下の割合で含有していてもよい。

【0022】重合体の組成は、通常10mmφの試料管中で約200mgの共重合体を1mlのヘキサクロロブタジエンに均一に溶解させた試料の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルを、測定温度120℃、測定周波数25.05MHz、スペクトル幅1500Hz、パルス繰返し時間4.2sec.、パルス幅6μsec.の測定条件下で測定して決定される。

【0023】このようなエチレン系重合体(1)は、密度が0.950~0.980g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.955~0.980g/cm<sup>3</sup>、より好ましくは0.960~0.980g/cm<sup>3</sup>の範囲にあることが望ましく、メルトフローレート(MFR)が、0.1~300g/10分、好ましくは0.5~250g/10分、より好ましくは1.0~200g/10分の範囲にあることが望ましい。

【0024】なお密度は、190℃における2.16kg荷重でのメルトフローレート測定時に得られるストランドを120℃で1時間熱処理し、1時間かけて室温まで徐冷したのち、密度勾配管で測定される。

【0025】MFRは、ASTM D1238-65Tに従い190℃、2.16kg荷重の条件下に測定される。さらに、エチレン系重合体(1)は、下記①~⑤に示すような特性を有していることが望ましい。

$$M_i = (j_i / K)^{1/\alpha+1}$$

$$(K = 2.0922 \times 10^{-4}, \alpha = 0.735)$$

$$j_i = P(1) + P(2) \cdot R_{ti} + P(3) \cdot R_{ti}^2 + P(4) \cdot R_{ti}^3$$

$$H_i = M_i \cdot N_i$$

【0030】(ただし、P(1)、P(2)、P(3)およびP(4)は、標準試料ポリスチレン(Mw/Mn=1.1)を、前記条件でGPC測定して得た溶出量対分子量を表す検量線より計算して得たものである。)求めたM<sub>i</sub>およびH<sub>i</sub>の値から、それぞれ下記式によりMn、MwおよびMzを算出してMw/MnおよびMz/Mwを求めた。

$$【0031】Mn = \sum H_i / \sum (H_i / M_i)$$

$$Mw = \sum H_i \cdot M_i / \sum H_i$$

$$Mz = \sum H_i \cdot M_i^2 / \sum H_i \cdot M_i$$

③長鎖分岐の割合を示す指標であるg\*の値が0.90※

$$[\eta]_{\text{GPC}}^{\text{ODCB}} \text{の値を式} \quad [\eta]_{\text{GPC}}^{\text{ODCB}} = K (\sum H_i (M_i)^\alpha / \sum H_i)$$

(ただし、K、α、H<sub>i</sub>およびM<sub>i</sub>は前記と同様である。)

\*【0026】①重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比で表される分子量分布Mw/Mnの値が、2~9、好ましくは3~8、より好ましくは4~7の範囲にある。

【0027】②Z平均分子量(Mz)と重量平均分子量(Mw)との比で表される分子量分布Mz/Mwの値が2~5、好ましくは2.5~4.5、より好ましくは3~4の範囲にある。

【0028】Mw/MnおよびMz/Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用い、下記のように測定する。

〔装置〕

ミリボア社製 ALC/GPC 150C型

〔測定条件〕

カラム: GMH-HT6 (7.5mmID×60cm)

東ソー製

移動相: o-Dichlorobenzene (ODCB)

カラム温度: 138℃

流量: 1.0ml/分

20 試料濃度: 30mg/20ml

溶解温度: 140℃

流入量: 500ml

検出器: 示差屈折計

〔Mw/MnおよびMz/Mwの算出〕GPC溶出曲線のi番目の区分に対する溶出時間R<sub>ti</sub>、溶出量H<sub>i</sub>、分子量M<sub>i</sub>は、下記の関係にある。

【0029】

〔数1〕

※~1.00、好ましくは0.92~1.00、より好ましくは0.95~1.00の範囲にある。

【0032】g\*の値が上記のような範囲にあるエチレン系重合体は、重合体中の長鎖分岐の割合が少ないため、このエチレン系重合体を含む組成物から得られる成形体は剛性および耐衝撃強度に優れる。

【0033】g\*の値は、GPCを用いて下記のように求める。すなわち、前記と同様の測定条件でM<sub>i</sub>およびH<sub>i</sub>の値を求め、

【0034】

〔数2〕

$$[\eta]_{\text{GPC}}^{\text{ODCB}} \text{の値を式} \quad [\eta]_{\text{GPC}}^{\text{ODCB}} = K (\sum H_i (M_i)^\alpha / \sum H_i)$$

(ただし、K、α、H<sub>i</sub>およびM<sub>i</sub>は前記と同様である。)

【0035】により算出し、これを文献(Pollock, D. a and Kratz, F. F., GPC Sixth International Seminar(196 ★8)に従って、デカリン溶媒中での値([η]<sub>GPC</sub>)に補正した。また、各試料について135℃デカリン溶

媒中の極限粘度 ( $[\eta]_{\text{obs}}$ ) を測定した。

【0036】以上のようにして得られた値より、下記式を用いて  $g^*$  を算出した。

$$g^* = [\eta]_{\text{obs}} / [\eta]_{\text{GPC}}$$

④メルトテンション (MT) とメルトフローレート (MFR) とが、

式  $\log(\text{MT}) \geq -0.4 \log(\text{MFR}) + 0.75$   
好ましくは、

式  $\log(\text{MT}) \geq -0.4 \log(\text{MFR}) + 0.78$   
より好ましくは、

式  $\log(\text{MT}) \geq -0.4 \log(\text{MFR}) + 0.80$   
で示される関係を満たしている。

【0037】⑤スウェル比 (SR) が1.35を超える。スウェル比は、1.35を超え、かつ2.50以下であることが好ましい。スウェル比は、後述するような方法で測定されるが、エチレン系重合体組成物のMFRが0.005g/10分以上、かつ0.1g/10分未満である場合には、ずり速度200sec<sup>-1</sup>で測定し、エチレン系重合体組成物のMFRが0.1g/10分以上、かつ1.0g/10分以下である場合には、ずり速度1000sec<sup>-1</sup>で測定される。

【0038】上記のような特性を有するエチレン系重合体(1)は、たとえばチーグラ-ナッタ型触媒の存在下に、エチレンを密度が0.950~0.980g/cm<sup>3</sup>となるように単重合させるか、またはエチレンと炭素原子数が3~20の $\alpha$ -オレフィンとを密度が0.950~0.980g/cm<sup>3</sup>となるように共重合させることにより製造することができるが、本発明では、特に後述するような固体状チタン触媒成分を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンを単重合させるか、またはエチレンと炭素原子数が3~20の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることが好ましい。

【0039】エチレン系重合体(2)

本発明に係るエチレン系重合体組成物を形成するエチレン系重合体(2)は、エチレンの単重合体またはエチレンと炭素原子数が3~20の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体である。

【0040】ここで、炭素原子数が3~20の $\alpha$ -オレフィンとしては、上記と同様のものが挙げられる。エチレン系重合体(2)では、エチレンから導かれる構成単位は、55~100重量%、好ましくは65~100重量%、より好ましくは70~100重量%の量で存在し、炭素原子数が3~20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位は0~45重量%、好ましくは0~35重量%、より好ましくは0~30重量%の量で存在することが望ましい。

【0041】エチレン系重合体(2)は、前記と同様の芳香族ビニル化合物、脂環族ビニル化合物、環状オレフィン、ジエン類などの共役ジエンや非共役ジエンのような多不飽和結合を有する化合物から誘導される構成単位

を10重量%以下、好ましくは5重量%以下の割合で含有していてもよい。

【0042】このようなエチレン系重合体(2)は、密度が0.910~0.965g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.915~0.960g/cm<sup>3</sup>、より好ましくは0.920~0.960g/cm<sup>3</sup>、特に好ましくは0.920~0.959g/cm<sup>3</sup>の範囲にあることが望ましく、メルトフローレートが、0.0001~0.1g/10分、好ましくは0.0005~0.05g/10分の範囲にあることが望ましい。

【0043】さらに、エチレン系重合体(2)は、下記①~⑤に示すような特性を有していることが望ましい。

①重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比で表される分子量分布Mw/Mnの値が、2~9、好ましくは3~8、より好ましくは4~7の範囲にある。

【0044】②Z平均分子量(Mz)と重量平均分子量(Mw)との比で表される分子量分布Mz/Mwの値が2~5、好ましくは2.5~4.5、より好ましくは3~4の範囲にある。

【0045】③長鎖分岐の割合を示す指標である $g^*$ の値が0.90~1.00、好ましくは0.92~1.00、より好ましくは0.95~1.00の範囲にある。 $g^*$ の値が上記のような範囲にあるエチレン系重合体は、重合体中の長鎖分岐の割合が少ないため、得られる成形体は剛性および耐衝撃強度に優れる。

【0046】④メルトテンション(MT)とメルトフローレート(MFR)とが、

式  $\log(\text{MT}) \geq -0.4 \log(\text{MFR}) + 0.75$   
好ましくは、

式  $\log(\text{MT}) \geq -0.4 \log(\text{MFR}) + 0.78$   
より好ましくは、

式  $\log(\text{MT}) \geq -0.4 \log(\text{MFR}) + 0.80$   
で示される関係を満たしている。

【0047】⑤スウェル比(SR)が1.35を超える。スウェル比は、1.35を超え、かつ2.50以下であることが好ましい。

上記のような特性を有するエチレン系重合体(2)は、たとえばチーグラ-ナッタ型触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数が3~20の $\alpha$ -オレフィンとを密度が0.910~0.965g/cm<sup>3</sup>となるように共重合させることにより製造することができるが、本発明では、特に後述するような固体状チタン触媒成分を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数が3~20の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることが好ましい。

【0048】オレフィン重合用触媒

次に、上記エチレン系重合体(1)およびエチレン系重合体(2)の製造に好ましく用いられるオレフィン重合用触媒について説明する。

【0049】このようなオレフィン重合用触媒は、

(I) (A) (a) (a-1) ハロゲン含有マグネシウム化合物、炭素原子数が6以上のアルコール、および炭化水素溶媒から形成されるマグネシウム溶液と、(a-2) 有機アルミニウム化合物とを接触させて得られたマグネシウム、ハロゲン、アルミニウム、および、炭素原子数が6以上のアルコキシ基及び／又は炭素原子数が6以上のアルコールを含有する固体状マグネシウム・アルミニウム複合体と、

(b) 4価のチタン化合物とを接触させてなる複合体であって、該複合体中に含まれるチタンの原子価が実質的に4価であり、〔炭素原子数が6以上のアルコキシ基および／または炭素原子数が6以上のアルコール〕／Ti (モル比) が0.26~6.0の範囲にある固体状チタン複合体と、

(B) 周期律表第I族~第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物とを接触させて得られた固体状チタン・有機金属化合物複合体に、酸素を接触させてなる固体状チタン触媒成分と、

(II) 周期律表第I族~第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物とを含んでいる。

【0050】以下、固体状マグネシウム・アルミニウム複合体(a)、4価のチタン化合物(b)、固体状チタン複合体(A)、有機金属化合物(B)および有機金属化合物(II)について順次説明する。

【0051】まず、マグネシウム、ハロゲン、アルミニウム、および、炭素原子数が6以上のアルコキシ基及び／又は炭素原子数が6以上のアルコールを含有する固体状マグネシウム・アルミニウム複合体(a)について説明する。

【0052】この固体状マグネシウム・アルミニウム複合体(a)は、(a-1) ハロゲン含有マグネシウム化合物、炭素原子数が6以上のアルコール、および炭化水素溶媒から形成されるマグネシウム溶液と、(a-2) 有機アルミニウム化合物とを接触させて得られる。

【0053】固体状マグネシウム・アルミニウム複合体(a)において、アルミニウム(AI)と、マグネシウム(Mg)との原子比(AI/Mg)は、通常0.05~1、好ましくは0.08~0.7、さらに好ましくは0.12~0.6の範囲にあり、炭素原子数が6以上のアルコキシ基および／または炭素原子数が6以上のアルコールの量は、マグネシウム1重量部当り、通常0.5~1.5重量部、好ましくは2~1.3重量部、さらに好ましくは5~1.0重量部の範囲にあり、ハロゲン(Hal)と、マグネシウム(Mg)との原子比(Hal/Mg)は、通常1~3、好ましくは1.5~2.5の範囲にあることが望ましい。

【0054】この固体状マグネシウム・アルミニウム複合体(a)は、粒径が好ましくは1~200 $\mu$ m、さらに好ましくは2~100 $\mu$ mの範囲にあり、粒度分布の幾何標準偏差が1.0~2.0好ましくは1.0~1.5

8の範囲にあり、かつ顆粒状であることが望ましい。

【0055】マグネシウム溶液(a-1)を調製する際に用いられるハロゲン含有マグネシウム化合物としては、具体的に、下記のような化合物が挙げられる。塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、弗化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム、メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド、フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアリロキシマグネシウムハライド、ジエトキシマグネシウム、ジイソプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、ジオクトキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム、ジフェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムなどのアリロキシマグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩など。

【0056】また、ハロゲン含有マグネシウム化合物は、これらの化合物と他の金属との錯化合物、複化合物あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。これらのうち、ハロゲン化マグネシウム、アルコキシマグネシウムハライドが好ましく、塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウムがさらに好ましく、塩化マグネシウムが特に好ましい。

【0057】これらのハロゲン含有マグネシウム化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせ用いられる。マグネシウム溶液(a-1)を調製する際に用いられる炭素原子数が6以上のアルコールとしては、具体的に、下記のような化合物が挙げられる。

【0058】2-メチルペンタノール、2-エチルペンタノール、2-エチルブタノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、デカノール、ドデカノール、テトラデシルアルコール、ウンデセノール、オレイルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族アルコール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノールなどの脂環族アルコール、ベンジルアルコール、メチルベンジルアルコール、イソプロピルベンジルアルコール、 $\alpha$ -メチルベンジルアルコール、 $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジルアルコールなどの芳香族アルコール、n-ブチルセロソルブ、1-ブトキシ-2-プロパノールなどのアルコキシ基を含んだ脂肪族アルコールなど。

【0059】これらのうち、炭素原子数が7以上のアルコールが好ましく、特に2-エチルヘキサノールが好ましい。これらのアルコールは、単独で、あるいは2種以上組み合わせ用いられる。

【0060】また、マグネシウム溶液(a-1)を調製する際に用いられる炭化水素溶媒としては、具体的に、下記のような化合物が挙げられる。プロパン、ブタン、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、イソヘキサン、n-

ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、n-デカン、n-ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、メチレンジクロリド、エチルクロリド、エチレンジクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素など。

【0061】これらのうち、脂肪族炭化水素、特に炭素原子数が3~10の脂肪族炭化水素が好ましく用いられる。これらの炭化水素溶媒は、単独で、あるいは2種以上組み合わせ用いられる。

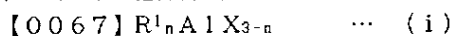
【0062】前記ハロゲン含有マグネシウム化合物と、前記炭素原子数が6以上のアルコールと、前記炭化水素溶媒とを接触させると、ハロゲン含有マグネシウム化合物は炭化水素溶媒に溶解して、マグネシウム溶液(a-1)が得られる。

【0063】上記のようなハロゲン含有マグネシウム化合物と、炭素原子数が6以上のアルコールと、炭化水素溶媒との接触は、用いられる化合物およびアルコールなどの種類によっても異なるが、通常室温以上、好ましくは65℃以上、さらに好ましくは約80~約300℃、特に好ましくは約100~約200℃の温度で、15分~5時間程度、より好ましくは30分~3時間程度行われる。

【0064】この際、アルコールは、用いられるマグネシウム化合物および溶媒の種類などによっても異なるが、ハロゲン含有マグネシウム化合物1モル当り、通常約1モル以上、好ましくは約1.5~約20モル、さらに好ましくは約2.0~約12モルの量で用いられる。炭化水素溶媒は、得られるマグネシウム溶液中のマグネシウム濃度が、0.005~2モル/リットルとなる量で用いられることが望ましい。

【0065】前記マグネシウム溶液(a-1)と、後述する有機アルミニウム化合物(a-2)とを接触させることにより、固体状マグネシウム・アルミニウム複合体(a)が得られる。

【0066】固体状マグネシウム・アルミニウム複合体(a)の調製に用いられる(a-2)有機アルミニウム化合物として具体的には、たとえば下記式(i)で表されるアルミニウム化合物が好ましく用いられる。

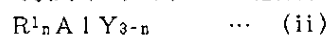


式中、 $\text{R}^1$ は炭素原子数が1~12の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子または水素原子であり、nは1~3である。

【0068】炭素原子数が1~12の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0069】このような有機アルミニウム化合物(a-2)として具体的には、以下のような化合物が挙げられる。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、イソブレンアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなど。

【0070】また、有機アルミニウム化合物(a-2)として次式(ii)で示される化合物を用いることもできる。



式中 $\text{R}^1$ は上記式(i)中の $\text{R}^1$ と同様であり、nは1~2であり、Yは $-\text{OR}^2$ 基、 $-\text{OSiR}^3$ 基、 $-\text{OAlR}^4$ 基、 $-\text{NR}^5$ 基、 $-\text{SiR}^6$ 基または $-\text{N}(\text{R}^7)\text{AlR}^8$ 基である。

【0071】 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ および $\text{R}^8$ はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 $\text{R}^5$ は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 $\text{R}^6$ および $\text{R}^7$ はメチル基、エチル基などである。

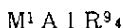
【0072】このような有機アルミニウム化合物としてより具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

(1)式  $\text{R}^1_n\text{Al}(\text{OR}^2)_{3-n}$  で表される化合物、たとえばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、(2)式  $\text{R}^1_n\text{Al}(\text{OSiR}^3)_{3-n}$  で表される化合物、たとえば  $\text{Et}_2\text{Al}(\text{OSiMe}_3)$ 、 $(\text{iso-Bu})_2\text{Al}(\text{OSiMe}_3)$ 、 $(\text{iso-Bu})_2\text{Al}(\text{OSiEt}_3)$  など、(3)式  $\text{R}^1_n\text{Al}(\text{OAlR}^4)_{3-n}$  で表される化合物、たとえば  $\text{Et}_2\text{AlOAlEt}_2$ 、 $(\text{iso-Bu})_2\text{AlOAl}(\text{iso-Bu})_2$  など、(4)式  $\text{R}^1_n\text{Al}(\text{NR}^5)_{3-n}$  で表される化合物、たとえば  $\text{Me}_2\text{AlNEt}_2$ 、 $\text{Et}_2\text{AlNHMe}$ 、 $\text{Me}_2\text{AlNHEt}$ 、 $\text{Et}_2\text{AlN}(\text{Me}_3\text{Si})_2$ 、 $(\text{iso-Bu})_2\text{AlN}(\text{Me}_3\text{Si})_2$  など、(5)式  $\text{R}^1_n\text{Al}(\text{SiR}^6)_{3-n}$  で表される化合物、たとえば  $(\text{iso-Bu})_2\text{Al}(\text{SiR}^6)$  など。



$u)_2AlSiMe_3$  など、(6)式  $R^1_nAl\{N(R^7)_1AlR^9_2\}_{3-n}$  で表される化合物、たとえば  $Et_2AlN(Me)AlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlN(Et)Al(iso-Bu)_2$  など。

【0073】また有機アルミニウム化合物(a-2)として、一般式



(式中、 $M^1$  はLi、NaまたはKを示し、 $R^9$  は炭素原子数が1~15の炭化水素基を示す。)で表されるI族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物を用いることもでき、具体的には、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$  などが挙げられる。

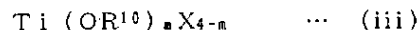
【0074】上記のうち、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、ジアルキルアルミニウムヒドリド、ジアルキルアルミニウムアルコキシドが好ましく、トリアルキルアルミニウムが特に好ましい。

【0075】上記のような有機アルミニウム化合物(a-2)は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。固体状マグネシウム・アルミニウム複合体(a)を調製するに際して、上記有機アルミニウム化合物(a-2)は、マグネシウム溶液(a-1)の調製に用いた炭素原子数が6以上のアルコール(ROH)と有機アルミニウム化合物(a-2)に含まれるアルミニウム原子(Al)とのモル比(ROH/Al)で、約0.5~7、好ましくは1~5となる量で用いられることが望ましい。

【0076】マグネシウム溶液(a-1)と有機アルミニウム化合物(a-2)との接触温度は、通常-50~150℃、好ましくは-30~100℃である。固体状マグネシウム・アルミニウム複合体(a)の調製は、たとえば溶液中のマグネシウム濃度が好ましくは0.005~2モル/リットル、より好ましくは0.05~1モル/リットルであるマグネシウム溶液(a-1)を攪拌しながら、このマグネシウム溶液(a-1)中に有機アルミニウム化合物(a-2)をたとえば0.2~2時間かけて徐々に滴下することにより行うことができる。このようにすると、良好な粒子性状の固体状マグネシウム・アルミニウム複合体(a)が得られる。

【0077】このような固体状マグネシウム・アルミニウム複合体(a)は、還元性の有機基を有しておらず、還元性を示さない。固体状チタン複合体(A)は、上記固体状マグネシウム・アルミニウム複合体(a)と、後述する4価のチタン化合物(b)とを接触させることにより得られる。

【0078】このような4価のチタン化合物(b)としては、好ましくは次式(iii)で表される化合物が挙げられる。



式(iii)中、 $R^{10}$ は炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、 $0 \leq m \leq 3$ である。

【0079】このような4価のチタン化合物(b)とし

ては、具体的に、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $TiI_4$ などのテトラハロゲン化チタン； $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_4$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_3Cl$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタンなどが挙げられる。

【0080】これらのうちテトラハロゲン化チタン、特に四塩化チタンが好ましい。これらの4価のチタン化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。

【0081】固体状チタン複合体(A)を調製するに際して、4価のチタン化合物(b)は、上記固体状マグネシウム・アルミニウム複合体(a)中のマグネシウム(Mg)およびアルミニウム(Al)の合計量と、チタン化合物中のチタン(Ti)との原子比[Ti/(Mg+Al)]が、0.005~18、好ましくは0.01~15となる量で用いられる。

【0082】固体状マグネシウム・アルミニウム複合体(a)と4価のチタン化合物(b)との接触は、炭化水素溶媒中で行われることが好ましい。この炭化水素溶媒としては前述したマグネシウム溶液(a-1)の調製に用いた炭化水素と同様のものが用いられる。

【0083】固体状マグネシウム・アルミニウム複合体(a)と4価のチタン化合物(b)との接触は、通常0~150℃、好ましくは50~130℃、より好ましくは50~120℃の温度下で行われる。

【0084】固体状チタン複合体(A)は上記のようにして得られ、マグネシウム、ハロゲン、アルミニウム、チタン、および、炭素原子数が6以上のアルコキシ基及び/又は炭素原子数が6以上のアルコールを必須成分として含有している。この固体状チタン複合体(A)に含まれるチタンは、90%以上、好ましくは95%以上、さらに好ましくはすべてのチタンが4価の状態にある。

【0085】この固体状チタン複合体(A)において、チタン(Ti)と、マグネシウム(Mg)との原子比(Ti/Mg)は、重量比で通常0.01~1.5、好ましくは0.05~1.0の範囲にあり、アルミニウム(Al)と、マグネシウム(Mg)との原子比(Al/Mg)は、重量比で通常0.1~2.0、好ましくは0.13~1.5、特に好ましくは0.15~1.2の範囲にあり、炭素原子数が6以上のアルコキシ基および/または炭素原子数が6以上のアルコールは、マグネシウム1重量部当たり通常0.1~15重量部、好ましくは0.3~10重量部、さらに好ましくは0.5~6重量部の範囲にある。

【0086】炭素原子数が6以上のアルコキシ基および／または炭素原子数が6以上のアルコール（-OR/R-OH）と、チタン（Ti）とのモル比〔（-OR/R-OH）/Ti〕は、0.26～6.0、好ましくは0.26～5.0、さらに好ましくは0.26～4.0の範囲にある。

【0087】またハロゲン（Hal）とマグネシウム（Mg）との原子比（Hal/Mg）は、重量比で0.5～20、好ましくは0.5～15、さらに好ましくは0.5～10の範囲にある。

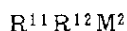
【0088】この固体状チタン複合体（A）は、粒径が1～200 $\mu$ m、好ましくは2～100 $\mu$ mの範囲にあることが望ましく、粒度分布の幾何標準偏差が1.0～2.0、好ましくは1.0～1.8の範囲にあることが望ましい。

【0089】固体状チタン触媒成分（I）は、前記固体状マグネシウム・アルミニウム複合体（a）と4価のチタン化合物（b）とを接触させてなる固体状チタン複合体（A）と、周期律表第I族～第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物（B）とを接触させて固体状チタン・有機金属化合物複合体とし、さらにこの固体状チタン・有機金属化合物複合体と酸素とを接触させることにより調製することができる。

【0090】ここで用いられる周期律表第I族～第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物（B）としては、たとえば、有機アルミニウム化合物、I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物、II族金属の有機金属化合物などを用いることができる。

【0091】有機アルミニウム化合物およびI族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物として具体的には、前記有機アルミニウム化合物（a-2）の項で例示した有機アルミニウム化合物およびI族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物と同様の化合物を例示することができる。

【0092】II族金属の有機金属化合物としては、一般式



（式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は炭素原子数が1～15の炭化水素基またはハロゲン原子を示し、互いに同一でも異なってもよいが、いずれもハロゲン原子である場合は除く。 $M^2$ はMg、ZnまたはCdを示す）で表される化合物を例示でき、具体的には、ジエチル亜鉛、ジエチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム、エチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリドなどを挙げることができる。

【0093】有機金属化合物（B）としては、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、ジアルキルアルミニウムヒドリド、ジアルキルアルミニウムアルコキシドが好ましく、トリアルキルアルミニウムが特に好ましい。

【0094】これらの周期律表第I族～第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物は、単独で、あるいは

2種以上組み合わせて用いられる。また、ここで用いられる酸素としては、酸素ガス、空気、オゾン、有機過氧化物などが挙げられる。

【0095】前記固体状チタン複合体（A）と、有機金属化合物（B）との接触は、溶媒中で行うことができる。このような溶媒としては、マグネシウム溶液（a-1）の調製に用いられる炭化水素と同様の溶媒を挙げることができる。このうち脂肪族炭化水素が好ましく、炭素原子数が6～10の飽和脂肪族炭化水素が特に好ましい。

【0096】固体状チタン複合体（A）と、有機金属化合物（B）との接触に際して、有機金属化合物（B）は、固体状チタン複合体（A）中のチタン原子1モルに対し、0.1～100モル、好ましくは1～50モルの量で用いられ、固体状チタン複合体（A）の濃度は、該固体状チタン複合体（A）中のチタン原子換算で、0.1～100モル/リットル（溶媒）、好ましくは0.5～50モル/リットル（溶媒）である。接触時間は、1～300分、好ましくは5～180分であり、接触温度は、0～100℃、好ましくは10～50℃である。

【0097】固体状チタン・有機金属化合物複合体と酸素とを接触させるに際して、固体状チタン・有機金属化合物複合体中のチタン1モル原子当たり、0.1モル以上、好ましくは0.1～100モル、より好ましくは0.2～10モル、特に好ましくは0.3～3モルの酸素を接触させる。また、接触時間は、1～300分、好ましくは5～180分であり、接触温度は、0～100℃、好ましくは10～50℃である。

【0098】固体状チタン・有機金属化合物複合体と酸素とを接触させる方法としては、特に限定はないが、たとえば、(1) 不活性溶媒に懸濁させた固体状チタン・有機金属化合物複合体と、空気とを接触させる方法、(2) 不活性溶媒に懸濁させた固体状チタン・有機金属化合物複合体と、オゾンとを接触させる方法、(3) 不活性溶媒に懸濁させた固体状チタン・有機金属化合物複合体と、気体酸素とを接触させる方法などを例示することができる。

【0099】固体状チタン・有機金属化合物複合体と酸素とを接触させる際に用いられる溶媒としては、マグネシウム溶液（a-1）の調製に用いられる不活性溶媒と同様の溶媒を挙げることができる。このうち脂肪族炭化水素が好ましく、炭素原子数が6～10の飽和脂肪族炭化水素が特に好ましい。

【0100】このようにして固体状チタン・有機金属化合物複合体と酸素とを接触させると、該複合体中のチタンと酸素とが結合すると推定される。固体状チタン触媒成分（I）は、上記のようにして調製される。

【0101】有機金属化合物（II）としては、前記有機金属化合物（B）と同様の化合物が挙げられる。これらのうち、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、ジアルキルアルミニウムヒドリド、ジ

アルキルアルミニウムアルコキシドが好ましく、トリアルキルアルミニウムが特に好ましい。

【0102】本発明に係るエチレン系重合体組成物を形成するエチレン系重合体(1)およびエチレン系重合体(2)の製造に好ましく用いられるオレフィン重合用触媒は、前記(1)固体状チタン触媒成分と、前記(II)有機金属化合物とから形成されるオレフィン重合用触媒であってもよく、前記(1)固体状チタン触媒成分と、前記(II)有機金属化合物とからなる触媒成分にオレフィンが予備重合された固体状チタン触媒成分(I')と、前記(II)有機金属化合物とから形成されるオレフィン重合用触媒であってもよい。

【0103】予備重合に用いられるオレフィンとしては、エチレンが単独、または、エチレンと少量の炭素原子数が3~20の $\alpha$ -オレフィンであることが好ましい。

エチレン系重合体(1)の製造

本発明に係るエチレン系重合体組成物を形成するエチレン系重合体(1)は、たとえば、前記オレフィン重合用触媒の存在下にエチレンを単独重合させるか、またはエチレンと炭素原子数が3~20の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることにより製造することができる。

【0104】ここで、炭素原子数が3~20の $\alpha$ -オレフィンとしては、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどを挙げることができる。

【0105】エチレンの単独重合、またはエチレンと炭素原子数が3~20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合は、気相であるいはスラリー状の液相で行われる。スラリー重合においては、不活性化炭化水素を溶媒としてもよいし、オレフィン自体を溶媒とすることもできる。

【0106】スラリー重合において用いられる不活性化炭化水素溶媒として具体的には、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族系炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族系炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などが挙げられる。これら不活性化炭化水素媒体のうち脂肪族系炭化水素、脂環族系炭化水素、石油留分などが好ましい。

【0107】スラリー重合法または液相重合法で重合する際の、重合系における各触媒成分の使用量は、固体状チタン触媒成分(I)および固体状チタン触媒成分(I')は、重合反応容積1リットル当りTi原子換算で、通常約0.00001~1ミリモル、好ましくは約0.0001~0.1ミリモルとなるような量で用いられる。

【0108】有機金属化合物(II)は、前記固体状チタン触媒成分(I)〔または、固体状チタン触媒成分(I')〕中のチタン1グラム原子に対して、1~1000モル、好ましくは2~500モルとなるような量で用いられる。

【0109】また、重合に際して有機アルミニウムオキシ化合物(アルミノキサン)を添加してもよい。この有機アルミニウムオキシ化合物は、該有機アルミニウムオキシ化合物中のアルミニウム原子(Al)と、前記固体状チタン触媒成分(I)中のチタン原子(Ti)との原子比(Al/Ti)で、5~300、好ましくは10~200、より好ましくは15~150の範囲となるような量で用いられる。

【0110】エチレン系重合体(1)を製造する際には、水素を用いることができ、この場合、水素は、水素/エチレン比(モル比)が0.5~20、好ましくは1.0~15の範囲となるような量で用いられる。

【0111】エチレン系重合体(1)をスラリー法により製造する際には、重合温度は通常0~200℃、好ましくは20~150℃の範囲であることが好ましく、液相重合法により製造する際には、重合温度は通常50~120℃、好ましくは60~110℃の範囲であることが好ましい。

【0112】重合圧力は、通常、常圧~100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは2~50kg/cm<sup>2</sup>の加圧条件下であり、重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方式においても行うことができる。

【0113】エチレン系重合体(2)の製造

本発明に係るエチレン系重合体組成物を形成するエチレン系重合体(2)は、たとえば、前記オレフィン重合用触媒の存在下にエチレンを単独重合させるか、またはエチレンと炭素原子数が3~20の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることにより製造することができる。

【0114】ここで、炭素原子数が3~20の $\alpha$ -オレフィンとしては、前記と同様のものを挙げることができる。エチレンの単独重合、またはエチレンと炭素原子数が3~20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合は、気相であるいはスラリー状の液相で行われる。スラリー重合においては、不活性化炭化水素を溶媒としてもよいし、オレフィン自体を溶媒とすることもできる。

【0115】スラリー重合において用いられる不活性化炭化水素溶媒として具体的には、前記と同様のものが挙げられる。これら不活性化炭化水素媒体のうち脂肪族系炭化水素、脂環族系炭化水素、石油留分などが好ましい。

【0116】スラリー重合法または液相重合法で重合する際の、重合系における各触媒成分の使用量は、固体状チタン触媒成分(I)および固体状チタン触媒成分(I')は、重合反応容積1リットル当りTi原子換算で、通常約0.00001~1ミリモル、好ましくは約0.0001~0.1ミリモルとなるような量で用いられる。

れる。

【0117】有機金属化合物(II)は、前記固体状チタン触媒成分(I)〔または、固体状チタン触媒成分(I')〕中のチタン1グラム原子に対して、1~1000モル、好ましくは2~500モルとなるような量で用いられる。

【0118】また、重合に際して有機アルミニウムオキシ化合物(アルミノキサン)を添加してもよい。この有機アルミニウムオキシ化合物は、該有機アルミニウムオキシ化合物中のアルミニウム原子(A1)と、前記固体状チタン触媒成分(I)中のチタン原子(Ti)との原子比(A1/Ti)で、5~300、好ましくは10~200、より好ましくは15~150の範囲となるような量で用いられる。

【0119】エチレン系重合体(2)を製造する際には、水素を用いることができ、この場合、水素は、水素/エチレン比(モル比)が0~0.5、好ましくは0~0.4の範囲となるような量で用いられる。

【0120】エチレン系重合体(2)をスラリー法により製造する際には、重合温度は通常0~200℃、好ましくは20~150℃の範囲であることが好ましく、液相重合法により製造する際には、重合温度は通常50~120℃、好ましくは60~110℃の範囲であることが好ましい。

【0121】重合圧力は、通常、常圧~100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは2~50kg/cm<sup>2</sup>の加圧条件下であり、重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方式においても行うことができる。

【0122】エチレン系重合体組成物

本発明に係るエチレン系重合体組成物は、前記エチレン系重合体(1)と前記エチレン系重合体(2)とからなり、エチレン系重合体(1)は、20~90重量%、好ましくは30~80重量%の割合で含有され、エチレン系重合体(2)は、10~80重量%、好ましくは20~70重量%の割合で含有されていることが好ましい。

【0123】また、前記エチレン系重合体(1)および前記エチレン系重合体(2)のうち少なくとも一方、好ましくは両方が下記①~⑤を満たすことが望ましい。

①Mw/Mnの値が2~9、好ましくは3~8、より好ましくは4~7の範囲にある

②Mz/Mwの値が2~5、好ましくは2.5~4.5、より好ましくは3~4の範囲にある

③長鎖分岐の割合を示す指標であるg\*の値が0.90~1.00、好ましくは0.92~1.00、より好ましくは0.95~1.00の範囲にある

④メルトテンション(MT)とメルトフローレート(MFR)とが、

式  $\log(MT) \geq -0.4 \log(MFR) + 0.75$  好ましくは、

式  $\log(MT) \geq -0.4 \log(MFR) + 0.78$  50

より好ましくは、

式  $\log(MT) \geq -0.4 \log(MFR) + 0.80$  で示される関係を満たす

⑤スウェル比が1.35を超える、好ましくは1.35を超え、かつ2.50以下である。

【0124】本発明では、エチレン系重合体(1)とエチレン系重合体(2)とは、エチレン系重合体(1)の密度(d<sub>1</sub>)とエチレン系重合体(2)の密度(d<sub>2</sub>)との比(d<sub>1</sub>/d<sub>2</sub>)が1を超え、好ましくは10以上、より好ましくは100以上となるように組み合わせで用いられる。

【0125】このようなエチレン系重合体組成物は、下記のような特性を有している。密度は、0.940~0.970g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.945~0.970g/cm<sup>3</sup>、より好ましくは0.950~0.965g/cm<sup>3</sup>の範囲にある。

【0126】190℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレートは、0.005~1.0g/10分、好ましくは0.008~0.8g/10分、より好ましくは0.01~0.5g/10分の範囲にある。

【0127】重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比で表される分子量分布Mw/Mnの値が、5~40、好ましくは7~30、より好ましくは9~20の範囲にある。

【0128】Z平均分子量(Mz)と重量平均分子量(Mw)との比で表される分子量分布Mz/Mwの値が3~20、好ましくは4~18、より好ましくは5~15の範囲にある。

【0129】長鎖分岐の割合を示す指標であるg\*の値が0.90~1.00、好ましくは0.92~1.00、より好ましくは0.95~1.00の範囲にある。g\*の値が上記のような範囲にあるエチレン系重合体組成物は、組成物中の長鎖分岐の割合が少ないため、この組成物から得られる成形体は剛性および耐衝撃強度に優れる。

【0130】また、エチレン系重合体組成物は、メルトテンション(MT)とメルトフローレート(MFR)とが、

式  $\log(MT) \geq -0.4 \log(MFR) + 0.75$  好ましくは、

式  $\log(MT) \geq -0.4 \log(MFR) + 0.78$  より好ましくは、

式  $\log(MT) \geq -0.4 \log(MFR) + 0.80$  で示される関係を満たしていることが望ましい。

【0131】メルトフローレートが上記のような範囲にあり、かつメルトテンションとメルトフローレートとが上記式で示される関係を満たすエチレン系重合体組成物は、成形性に優れる。たとえば、高速でインフレーションフィルムを成形する際にバブルのゆれやちぎれが発生し難く、また、中空成形時やシート成形時にドローダウ

ンが発生しにくい。

【0132】さらに、エチレン系重合体組成物は、スウェル比(SR)が1.35を超える。スウェル比は、1.35を超え、かつ2.50以下であることが好ましい。スウェル比が上記のような範囲にあるエチレン系重合体組成物は、成形性に優れている。

【0133】たとえば、ボトルを中空成形により製造する際には、ピンチオフ形状がよくなるため、強度に優れたボトルが製造できる。また中空成形体の肉厚分布を狭くすることができるので、目付量を低減できるとともに、同一の目付量では座屈強度を強くすることができる。

【0134】本発明に係るエチレン系重合体組成物は、特定の高密度・低分子量のエチレン系重合体(1)と、特定の低密度・高分子量のエチレン系重合体(2)とからなり、前記エチレン系重合体(1)および(2)の少なくとも一方が、 $M_w/M_n$ の値が2~9の範囲にあり、 $M_z/M_w$ の値が2~5の範囲にあり、メルトフローレート(MFR)とメルトテンション(MT)とが $\log(MT) \geq -0.4 \log(MFR) + 0.75$ で示される関係を満たし、スウェル比が1.35を超えるので、メルトテンションおよびスウェル比が高く成形性に優れている。

【0135】また、分子量分布が狭く、かつ平均分子量よりも著しく大きな分子量の重合体の含有率が低いので、フィッシュアイなどの成形体の外観不良が発生しない。さらに、本発明に係るエチレン系重合体組成物は、長鎖分岐の割合を示す指標である $g^*$ の値が0.90~1.00の範囲にあるので、組成物中の長鎖分岐の割合が少なく、得られる成形体は剛性および耐衝撃強度に優れる。

【0136】さらに、本発明に係るエチレン系重合体組成物はESCRに優れている。本発明のエチレン系重合体組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、核剤、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤等の添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

【0137】本発明のエチレン系重合体組成物は、公知の方法を利用して製造することができ、たとえば、下記のような方法で製造することができる。

- (1) エチレン系重合体(1)と、エチレン系重合体(2)、および所望により添加される他成分を、押出機、ニーダー等を用いて機械的にブレンドする方法。
- (2) エチレン系重合体(1)と、エチレン系重合体(2)、および所望により添加される他成分を適当な良溶媒(たとえば：ヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレン等の炭化水素溶媒)に溶解し、次いで溶媒を除去する方法。
- (3) エチレン系重合体(1)と、エチレン系重合体

(2)、および所望により添加される他成分を適当な良溶媒にそれぞれ別個に溶解した溶液を調製した後混合し、次いで溶媒を除去する方法。

(4) 上記(1)~(3)の方法を組み合わせて行う方法。

【0138】さらに、本発明のエチレン系重合体組成物は、1個または複数の重合器を用いて、重合を反応条件の異なる2段以上に分けて、エチレン系重合体(1)およびエチレン系重合体(2)を同じ重合器で重合することにより製造することができる。

【0139】また、複数の重合器を用い、該複数の重合器の内、任意の1器以上の重合器において、前記エチレン系重合体(1)を重合し、他の重合器でエチレン系重合体(2)を重合することにより得ることもできる。

【0140】たとえば、連続式スラリー重合装置を用いた二段重合法により、初段でエチレン系重合体(1)を重合し、後段でエチレン系重合体(2)を重合するか、または、初段でエチレン系重合体(2)を重合し、後段でエチレン系重合体(1)を重合することにより製造することができる。

【0141】より具体的には、初段でエチレン系重合体(1)を重合し、後段でエチレン系重合体(2)を重合する場合には、初段で密度が0.950~0.980g/cm<sup>3</sup>の範囲にあり、MFRが0.1~300g/10分の範囲にあるエチレン系重合体(1)を製造する。初段で得られるエチレン系重合体は、最終的に得られるエチレン系重合体組成物中に、20~90重量%の割合で存在するように製造される。次に、後段でエチレン系重合体(2)を製造し、最終製品(エチレン系重合体組成物)として、密度が0.940~0.970g/cm<sup>3</sup>の範囲にあり、MFRが0.005~1.0g/10分の範囲にあるエチレン系重合体組成物を得る。

【0142】初段でエチレン系重合体(2)を重合し、後段でエチレン系重合体(1)を重合する場合には、初段で密度が0.910~0.965g/cm<sup>3</sup>の範囲にあり、MFRが0.0001~0.1g/10分の範囲にあるエチレン系重合体(2)を製造する。初段で得られるエチレン系重合体は、最終的に得られるエチレン系重合体組成物中に、10~80重量%の割合で存在するように製造される。次に、後段でエチレン系重合体(1)を製造し、最終製品(エチレン系重合体組成物)として、密度が0.940~0.970g/cm<sup>3</sup>の範囲にあり、MFRが0.005~1.0g/10分の範囲にあるエチレン系重合体組成物を得る。

【0143】上記のように本発明に係るオレフィン系重合体組成物を多段重合法により製造する場合には、前記エチレン系重合体(1)および前記エチレン系重合体(2)のうち少なくとも初段で製造されるエチレン系重合体、好ましくはエチレン系重合体(1)およびエチレン系重合体(2)が、下記①~⑤を満たすことが望ましい。

【0144】①Mw/Mnの値が2~9、好ましくは3~8、より好ましくは4~7の範囲にある

②Mz/Mwの値が2~5、好ましくは2.5~4.5、より好ましくは3~4の範囲にある

③長鎖分岐の割合を示す指標である $g^*$ の値が0.90~1.00、好ましくは0.92~1.00、より好ましくは0.95~1.00の範囲にある

④メルトテンション(MT)とメルトフローレート(MFR)とが、

式  $\log(MT) \geq -0.4 \log(MFR) + 0.75$  10  
好ましくは、

式  $\log(MT) \geq -0.4 \log(MFR) + 0.78$   
より好ましくは、

式  $\log(MT) \geq -0.4 \log(MFR) + 0.80$   
で示される関係を満たす

⑤スウェル比が1.35を超える、好ましくは1.35を超え、かつ2.50以下である。

【0145】前記初段および後段の重合条件は、上記と同様である。なお、必要に応じて、初段および/または後段の重合において、(I) 固体状チタン触媒成分および/または(II) 有機金属化合物を重合系に供給してもよい。

【0146】また、初段または後段のいずれにおいても、水素を供給もしくは排除することにより得られる重合体の分子量を容易に調整することができる。本発明のエチレン系重合体組成物は、ブロー成形、真空成形、押出成形、発泡成形などにより所望の成形品、たとえば工業缶、ドラム缶、ボトルなどに成形することができる。

【0147】

【発明の効果】本発明に係るエチレン系重合体組成物は、特定の物性を有する高密度、低分子量のエチレン系重合体(1)と特定の物性を有する低密度、高分子量のエチレン系重合体(2)とから形成されているので、成形性、耐衝撃強度およびESCRに優れ、かつこれらのバランスに優れている。

【0148】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0149】なお、本発明においてエチレン系重合体組成物の物性の評価は下記のようにして行った。

【メルトテンション(MT)】メルトテンションは、溶融させたポリマーを一定速度で延伸した時の応力(g)を測定することにより決定される。すなわち、ポリマー粉末を通常の方法で溶融後ペレット化して測定サンプルとし、東洋精機製作所製、MT測定器を用い、樹脂温度200℃、押し出し速度15mm/分、巻取り速度10~20mm/分、ノズル径2.09mmφ、ノズル長さ8mmの条件で行なった。ペレット化の際、ポリマーに、あらかじめ二次抗酸化剤としてのトリ(2,4-ジ-tert-ブチ

ルフェニル) フォスフェートを0.05重量%、耐熱安定剤としてのn-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネートを0.1重量%、塩酸吸収剤としてのステアリン酸カルシウムを0.05重量%配合した。

【0150】[スウェル比(SR)] 東洋精機製作所製キャピログラフ-IBにノズル径( $D_0$ )=3.0mmφ、長さ(L)=90mmのノズルを取り付け、バレル(試料を入れる部分)を200℃に昇温し、保持する。バレルに試料約10gを入れ、ピストンを装着し、気泡抜きを行い、6分間予熱する。予熱後、所定のずり速度で試料を押出し、ノズル出口より15mm下方のストランド径( $D_i$ )をレーザー光線により測定する。このようにして測定したストランド径( $D_i$ )とノズル径( $D_0$ )との比( $SR_i = D_i / D_0$ )を求める。なお、実施例1および比較例1、2では、ずり速度200 sec<sup>-1</sup>で測定し、実施例2および比較例3では、ずり速度1000 sec<sup>-1</sup>で測定した。

【0151】[アイゾット衝撃強度(IZ)] JIS K7110に準じて試験を行った。但し、実施例1および比較例1、2は-40℃で、実施例2および比較例3は23℃で行った。

【0152】[ESCR] JIS K6760に準じて試験を行った。

【0153】

【触媒調製例】

固体状チタン触媒成分(1)の調製

無水塩化マグネシウム4.8g、2-エチルヘキサノール19.5gおよびデカン200mlを140℃で3時間加熱して、均一溶液を得た。この溶液に、攪拌下20℃にてトリエチルアルミニウム60ミリモルおよびデカン52mlからなる混合溶液を30分間で滴下し、その後2時間かけて80℃に昇温し、2時間加熱した。その後、逡過にて固体部を分離し、デカン200mlにて1回洗浄することにより、固体状マグネシウム・アルミニウム複合体を得た。

【0154】このようにして得られた固体状マグネシウム・アルミニウム複合体をデカン200mlに再懸濁した後、四塩化チタン400ミリモルを添加し、80℃で2時間反応を行った後、ヘキサンにて充分に洗浄を行い、固体状チタン複合体(A)のヘキサン懸濁液を得た。

【0155】上記固体状チタン複合体(A)の組成はチタン 7.3重量%、マグネシウム8.8重量%、アルミニウム 5.0重量%、塩素 53重量%、2-エチルヘソキシ基 10.5重量%であった。

【0156】次に、内容積200mlの四つ口フラスコに、窒素置換下、室温(26℃)で、ヘキサン100mlを装入し、トリエチルアルミニウムをアルミニウム原子換算で3ミリモル、上記固体状チタン複合体(A)を

チタン原子換算で1ミリモル装入した後、室温で1時間攪拌を続けた。攪拌終了後、デカンテーションで固液を分離し、ヘキサンを加えて攪拌した後にデカンテーションで上澄液を除去する洗浄操作を3回繰り返した。

【0157】ヘキサン100mlで再懸濁した後、1.2Nm1の酸素を含む乾燥空気58.4mlを気相部に装入し、室温で1時間攪拌した。この間の気相部の体積減少をガスビュレットを用いて測定したところ、8mlであり、酸素吸収量は7.3Nm1であった。

【0158】攪拌終了後、デカンテーションで固液を分離し、ヘキサンを加えて攪拌した後にデカンテーションで上澄液を除去する洗浄操作を2回繰り返して、固体状チタン触媒成分(1)を得た。

【0159】固体触媒成分(2)の調製

内容積400mlの四ツ口フラスコ中で無水塩化マグネシウム30ミリモルをn-デカン150mlに懸濁させ、攪拌しながらエタノール180ミリモルを1時間にわたって滴下後、室温で1時間反応させた。原料塩化マグネシウムが膨潤した白色粉末となった。次いで、ジエチルアルミニウムモノクロリド84ミリモルを室温で滴下し、30℃で1時間反応させた。次いで、四塩化チタン300ミリモルを加えた後、加熱して80℃で3時間攪拌した。反応終了後、固液分離し、得られた固体部をn-デカン2リットルで洗浄した。このようにして固体触媒成分(2)を得た。

【0160】

【実施例1】連続式スラリー重合装置を用い、以下のようにして二段重合を行った。まず、初段で、全圧6.2kg/cm<sup>2</sup>-G、重合温度85℃でエチレンホモ重合を行った。上記で調製した固体状チタン触媒成分(1)をチタン原子換算で2.0mmol/hr、トリエチルアルミニウムを63mmol/hrの割合で連続的に供給した。また、エチレンを15.7kg/hr、ヘキサンを45リットル/hrの割合で連続的に供給した。重合の間一定のガス組成を維持するためにエチレンとともに水素および窒素を連続的に供給した〔ガス組成：水素/エチレン=1.6(モル比)、エチレン濃度=34.8モル%〕。得られたエチレン系重合体は、密度が0.969g/cm<sup>3</sup>であり、MFRが8.1g/10分であった。

【0161】次に、初段での重合溶液を水素除去した後、二段目の重合装置に移送し、その重合溶液存在下で、全圧3.2kg/cm<sup>2</sup>-G、重合温度70℃でエチレン/1-ブテン共重合を行った。エチレンを12.3kg/hr、1-ブテンを320g/hr、ヘキサンを48リットル/hrの割合で連続的に供給した。また、重合の間一定のガス組成を維持するためにエチレン、1-ブテンとともに水素および窒素を連続的に供給した〔ガス組成：1-ブテン/エチレン=0.020(モル比)、水素/エチレン=0.025(モル比)、エチレン濃度=5

9.0モル%〕。

【0162】得られたエチレン系重合体組成物は、密度が0.955g/cm<sup>3</sup>であり、MFRが0.031g/10分であった。また、初段と後段との重合量比は56:44であった。エチレン系重合体(1)、エチレン系重合体(2)およびエチレン系重合体組成物の物性等を表1に示す。

【0163】

【実施例2】実施例1と同様の連続式スラリー重合装置を用い、以下のようにして二段重合を行った。

【0164】まず、初段で、全圧7.2kg/cm<sup>2</sup>-G、重合温度85℃でエチレンホモ重合を行った。上記で調製した固体状チタン触媒成分(1)をチタン原子換算で2.3mmol/hr、トリエチルアルミニウムを44mmol/hrの割合で連続的に供給した。また、エチレンを15.4kg/hr、ヘキサンを44リットル/hrの割合で連続的に供給した。重合の間一定のガス組成を維持するためにエチレンとともに水素および窒素を連続的に供給した〔ガス組成：水素/エチレン=2.7(モル比)、エチレン濃度=21.3モル%〕。得られたエチレン系重合体は、密度が0.972g/cm<sup>3</sup>であり、MFRが60g/10分であった。

【0165】次に、初段での重合溶液を水素除去した後、二段目の重合装置に移送し、その重合溶液存在下で、全圧3.2kg/cm<sup>2</sup>-G、重合温度80℃でエチレンホモ重合を行った。エチレンを12.6kg/hr、ヘキサンを49リットル/hrの割合で連続的に供給した。また、重合の間一定のガス組成を維持するためにエチレンとともに水素および窒素を連続的に供給した〔ガス組成：水素/エチレン=0.17(モル比)、エチレン濃度=43.5モル%〕。

【0166】得られたエチレン系重合体組成物は、密度が0.966g/cm<sup>3</sup>であり、MFRが0.31g/10分であった。また、初段と後段との重合量比は55:45であった。エチレン系重合体およびエチレン系重合体組成物の物性等を表1に示す。

【0167】

【比較例1】実施例1と同様の連続式スラリー重合装置を用い、以下のようにして二段重合を行った。

【0168】まず、初段で、全圧4.9kg/cm<sup>2</sup>-G、重合温度85℃でエチレンホモ重合を行った。上記で調製した固体触媒成分(2)をチタン原子換算で2.3mmol/hr、トリエチルアルミニウムを45mmol/hrの割合で連続的に供給した。また、エチレンを15.7kg/hr、ヘキサンを45リットル/hrの割合で連続的に供給した。重合の間一定のガス組成を維持するためにエチレンとともに水素および窒素を連続的に供給した〔ガス組成：水素/エチレン=4.2(モル比)、エチレン濃度=16.5モル%〕。得られたエチレン系重合体は、密度が0.971g/cm<sup>3</sup>であ

り、MFRが43g/10分であった。

【0169】次に、初段での重合溶液を水素除去した後、二段目の重合装置に移送し、その重合溶液存在下で、全圧2.6kg/cm<sup>2</sup>-G、重合温度70℃でエチレン/1-ブテン共重合を行った。エチレンを12.3kg/hr、1-ブテンを160g/hr、ヘキサンを48リットル/hrの割合で連続的に供給した。また、重合の間一定のガス組成を維持するためにエチレン、1-ブテンとともに水素および窒素を連続的に供給した〔ガス組成；1-ブテン/エチレン=0.020（モル比）、水素/エチレン=0.10（モル比）、エチレン濃度=34.7モル%〕。

【0170】得られたエチレン系重合体組成物は、密度が0.956g/cm<sup>3</sup>であり、MFRが0.039g/10分であった。また、初段と後段との重合量比は56:44であった。エチレン系重合体（1）、エチレン系重合体（2）およびエチレン系重合体組成物の物性等を表1に示す。

【0171】

【比較例2】実施例1と同様の連続式スラリー重合装置を用い、以下のようにして二段重合を行った。

【0172】まず、初段で、全圧7.0kg/cm<sup>2</sup>-G、重合温度85℃でエチレンホモ重合を行った。上記で調製した固体触媒成分（2）をチタン原子換算で2.3mmol/hr、トリエチルアルミニウムを44mmol/hrの割合で連続的に供給した。また、エチレン

を15.4kg/hr、ヘキサンを44リットル/hrの割合で連続的に供給した。重合の間一定のガス組成を維持するためにエチレンとともに水素および窒素を連続的に供給した〔ガス組成；水素/エチレン=6.0（モル比）、エチレン濃度=14モル%〕。得られたエチレン系重合体は、密度が0.973g/cm<sup>3</sup>であり、MFRが120g/10分であった。

【0173】次に、初段での重合溶液を水素除去した後、二段目の重合装置に移送し、その重合溶液存在下で、全圧3.0kg/cm<sup>2</sup>-G、重合温度80℃でエチレン/1-ブテン共重合を行った。エチレンを12.6kg/hr、1-ブテンを100g/hr、ヘキサンを49リットル/hrの割合で連続的に供給した。また、重合の間一定のガス組成を維持するためにエチレン、1-ブテンとともに水素および窒素を連続的に供給した〔ガス組成；1-ブテン/エチレン=0.010（モル比）、水素/エチレン=0.20（モル比）、エチレン濃度=30.0モル%〕。

【0174】得られたエチレン系重合体組成物は、密度が0.964g/cm<sup>3</sup>であり、MFRが0.35g/10分であった。また、初段と後段との重合量比は55:45であった。エチレン系重合体（1）、エチレン系重合体（2）およびエチレン系重合体組成物の物性等を表1に示す。

【0175】

【表1】



表 1

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
エチレン系重合体 (1)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.969	0.972	0.991	0.973
	MFR (g/10分)	8.1	60	43	120
	[ $\eta$ ] (dl/g)	1.36	0.89	0.96	0.77
	Mw/Mn	5.7	7.4	5.3	5.6
	Mz/Mw	3.9	4.1	3.3	3.5
	$g^*$	1.00	1.00	1.00	0.99
	MT (g)	3.4	1.5	0.9	0.6
	log MT	0.53	0.18	-0.05	-0.22
	*1	0.39	0.04	0.10	-0.08
	SR	1.43	1.42	1.20	1.22
エチレン系重合体 (2)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.938	0.959	0.939	0.953
	MFR (g/10分)	0.0017	0.020	0.0016	0.027
	[ $\eta$ ] (dl/g)	7.89	4.71	7.94	4.44
組成物	組成比 (1):(2)	56:44	55:45	56:44	55:45
	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.955	0.966	0.956	0.964
	MFR (g/10分)	0.031	0.31	0.039	0.35
	[ $\eta$ ] (dl/g)	4.3	2.6	4.1	2.4
	Mw/Mn	26.2	18.6	20.5	16.0
	Mz/Mw	7.6	10.0	6.2	9.5
	$g^*$	0.99	1.00	0.99	1.00
	I Z (kg·cm/cm)	NB(>50)	NB(>27)	NB(>48)	12
	ESCR	>600	38	>600	154
	MT (g)	29	10	24	10
	SR	1.66	2.0	1.52	1.80

\*1:  $-0.4 \log(\text{MFR}) + 0.75$  の値

File Edit View Tools Window Help  
Foreign Full: First Abstract

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI PETROCHEM IND CO LTD[MITC]

PRIORITY-DATA: 1995JP-0110630 (May 9, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 08302083 A	November 19, 1996	N/A	017	C08L 023/04

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 08302083A	N/A	1995JP-0110630	May 9, 1995

INT-CL (IPC): C08F004/658, C08L023/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08302083A

BASIC-ABSTRACT:

An ethylenic polymer compsn. comprises 20-90 wt.% of (1) ethylene homopolymer or copolymer of ethylene and 3-20C alpha-olefin and 80-10 wt.% of (2) ethylene homopolymer or copolymer of ethylene and 3-20C alpha-olefin. (1) and (2) have each density of 0.950-0.980 and 0.910-0.965 g/cm<sup>3</sup>, respectively, and a melt flow rate (MFR) of 0.1-300 and 0.0001-0.1 g/10 min., respectively, at 190deg.C under loading of 2.16 kg. Either (1) or (2) has Mw(wt. average molecular wt.)/Mn (number average molecular wt.) of 2-9, Mz(Z average molecular wt.)/Mw of 2-5, g\* value as a rate of a long-chain branch of 0.90-1.00, satisfies equation (I) and has a swelling rate of 1.35.  $\log(MT) = \text{at least } (-0.4 \log(MFR)+0.75)$  (I) MT = melt tension. A ratio of the density of (1) to that of (2), (d1)/(d2), is more than 1. The compsn. had a density of 0.940-0.970 g/cm<sup>3</sup>, a MFR or 0.005-1.0 g/10 min. at 190 C under loading of 2.16 g/cm<sup>3</sup>, Mw/Mn of 5-40, Mz/Mw of 3-20 and g\* value of 0.90-1.00.

USE - The polymer compsn. is suitable for drum can, bottle, etc.

ADVANTAGE - The polymer compsn. has good moulding properties, impact resistant strength and environmental stress crack resistance which are well balanced.

Q Print P Fax S Image M HTML FULL

start | Inbox - Micro | EAST - (102 | 102536650... | EAST Brow... | 1:29 PM